ÜBER DAMPFSPANNUNGEN VERDÜNNTER WÄSSERIGER LÖSUNGEN VON NICHTELEKTROLYTEN, ABSOLUT GEMESSEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER

HOHEN NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

VORGELEGT

VON

HERMANN SEIFERHELD
AUS SCHWÄBISCH HALL.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

LEIPZIG,
JOHANN AMBROSIUS BARTH.
1911.

Von der Fakultät angenommen am 11. Juli 1911.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

MEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Die Arbeiten von C. Dieterici[1]) und R. Maier[2]) haben auf dem Gebiete der Dampfspannungsmessungen verdünnter wässriger Lösungen Ergebnisse erbracht, die zwar nicht in quantitativer, wohl aber qualitativer Hinsicht als gut übereinstimmend bezeichnet werden können. Qualitativ deshalb, weil beide Herren eine gewisse Abweichung vom Raoultschen Gesetze nach der gleichen Richtung hin fanden. Da jedoch die einzelnen Werte der gemessenen Dampfdruckerniedrigungen bei gleichen Konzentrationen gleicher Stoffe mehr oder weniger differierten, so wurde ich von Prof. Paschen angeregt, das Verhältnis zwischen Konzentration und Dampfdruckerniedrigung verdünnter wässriger Lösungen von Nichtelektrolyten sicherzustellen. Hernach wollte ich noch Elektrolyte eingehender behandeln, mußte aber davon Abstand nehmen, da ich bei der Ausarbeitung der ersten Aufgabe auf Schwierigkeiten gestoßen bin, deren Behebung, trotz der vorliegenden eingehenden Arbeiten, ein genaues Prüfen der bisher angewandten Methode benötigte. Insbesondere waren es unerklärliche Abweichungen vom Raoultschen Gesetze, die mich an die Untersuchungen von Nichtelektrolyten fesselten; denn solange dieses Gebiet nicht durch einwandfreie, mit der Theorie der Lösungen in Einklang stehende Experimente gesichert ist, dürfte ein Übergehen auf Elektrolyte nicht von Belang sein. — Den gefundenen Anomalien werde ich eine ausführliche Besprechung und einen kritischen Vergleich mit den Resultaten von Hrn.

1) C. Dieterici, Wied. Ann. **62.** p. 616—648; 1897; **67.** p. 859 bis 870; 1899.

2) R. Maier, Tübinger Dissertation 1909.

Dieterici zukommen lassen, jedoch glaube ich bei der Beschreibung der Methode und der Versuchsanordnung mich auf das Wesentlichste beschränken zu dürfen, da hierüber eine eingehende Arbeit von Hrn. R. Maier[1]) vorliegt, die gleichzeitig für mich als Basis meiner Arbeiten diente.

In methodischer Hinsicht habe ich denselben Weg eingeschlagen wie Dieterici und R. Maier. Man beobachtet einfach die Dampfspannungsdifferenz zwischen Wasser und Lösung, die sich in einem Bade von konstanter Temperatur befinden.

Der Apparat.

In Fig. 1 habe ich eine schematische Darstellung meiner Versuchsanordnung wiedergegeben. Das Doppelgefäß D steht

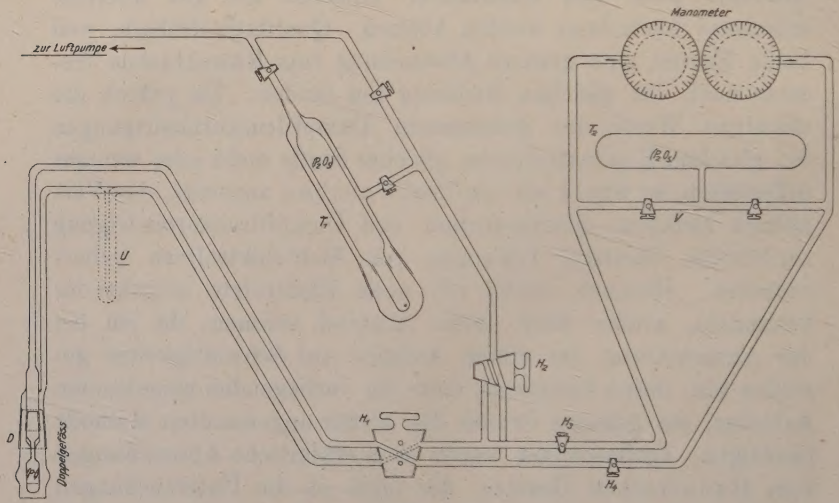

Fig. 1.

durch 5 mm lichtweite Glasröhren in Verbindung mit dem Manometer. Der Vierwegehahn H_1 ermöglicht ein einfaches Kommutieren und zugleich Abschluß des Doppelgefäßes vom übrigen Teil des Apparates.

Nach dem Vierwegehahn befinden sich 2 Abzweigungen, an die der Dreiwegehahn H_2 angeschmolzen war. Das freie

1) Vgl. p. 5.

Ende von H_2 konnte nun entweder direkt oder durch die Wägetrockenröhre T_1 mit der Quecksilberluftpumpe in Verbindung gesetzt werden. Zwischen H_1 und dem Manometer befanden sich die Hähne H_3 und H_4, außerdem konnten die beiden Manometerschenkel durch die Röhre V mit der Trockenröhre T_2 verbunden werden; letztere diente nur zum Trocknen des Manometers. Das beim Evakuieren der Lösung, die sich im äußeren Schliff des Doppelgefäßes befand, verdampfende Wasser hatte ich ursprünglich in der zwischen Doppelgefäß und Vierwegehahn liegenden **U**-Röhre durch Eintauchen in eine Kältemischung aufgefangen, aus praktischen Gesichtspunkten aber später die Wägetrockenröhre T_1 eingeführt. Die vorliegende Versuchsanordnung gewährte eine partielle Evakuation meines Apparates, was speziell bei der Erneuerung der Lösung sich als vorteilhaft erwiesen hat.

Das Doppelgefäß D,

das schon Hr. R. Maier bei seinen Arbeiten verwendete, leistete gute Dienste, jedoch mußte man stets das beachten, daß das Wasser im Platinfläschchen mit der Lösung im Glasschliff gleiches Niveau hatte. Stand das Wasser höher als die Oberfläche der Lösung, so machte sich die beim Evakuieren des Wassers auftretende Verdunstungskälte in der Weise bemerkbar, daß sich das Platinfläschchen außen durch den Wasserdampf der Lösung mit Tau beschlug. Die hierdurch hervorgerufene Störung in der Dampfspannung der Lösung war besonders bei sehr verdünnten Konzentrationen so groß, daß sich anfänglich zum Teil ganz unbrauchbare Resultate ergaben. Erst die genaue Durchführung des oben Erwähnten ließ ein exaktes Messen erhoffen.

Das Manometer.

Nach Angaben von Hrn. Professor Dr. Paschen wurde ein Manometer konstruiert, das kleine, aber bedeutungsvolle Neuerungen gegenüber dem von Hrn. R. Maier verwendeten Manometer aufwies. Die beiden Schenkel des Manometers waren so weit auseinandergerückt, daß die Scheiben der Mikro-

meterschrauben ohne Störung einander passieren konnten. Das senkrechte, unten umgebogene Barometerrohr *B* (Fig. 2) hatte oberhalb des Abschlußhahnes *H* eine kugelartige Erweiterung, in die der obere Teil der Barometerröhre eingeschmolzen war (vgl. Fig. 2). Das beim Einlassen des Quecksilbers von *H* mitgenommene Fett gelangte nun nicht bis in die Manometerschenkel, sondern sammelte sich in dem oberen Teil der Kugel bei *a*. Die Quecksilberoberfläche war nach Monaten noch blank und ergab stets gute Einstellungen mit den Mikrometerschrauben. Die beiden Schenkel des Manometers erhielten eine lichte Weite von 32 mm gegen 22 mm von früher. Die Messungen von Herrn R. Maier hatten zu dem Resultat geführt, daß nach dem Kommutieren die Einstellung der Mikrometerschrauben nach ca. 5 Min. sicher war und im Verlauf einer Stunde keine Variation irgend welcher Art weder bei verdünnten noch bei konzentrierten Lösungen konstatiert werden konnte. Wesentlich anders verhielt sich das neue Manometer; zahlreiche Versuche zeigten, daß die Konstanz der Einstellung bei konzentrierten etwa $^1/_1$ normal-Lösungen nach 10 — 12 Minuten erreicht war, während bei $^1/_8$ normal-Lösungen erst nach 20—25 Minuten

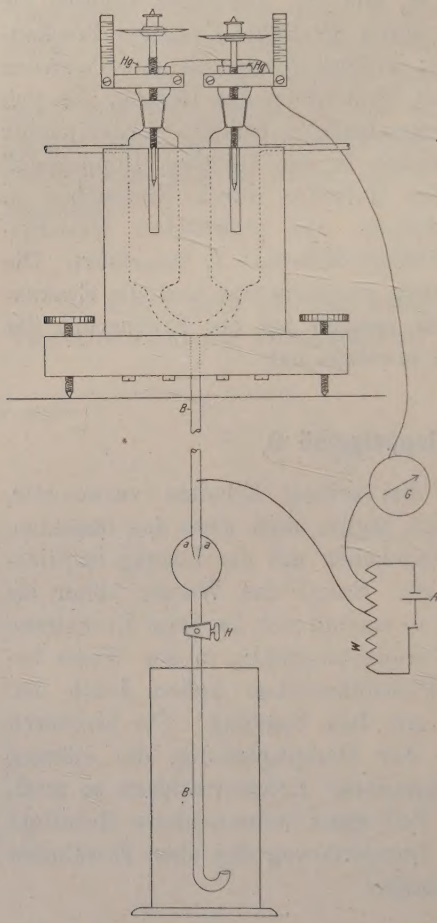

Fig. 2.

ein konstanter Wert für die Höhenunterschiede der Quecksilberkuppen beobachtet wurde. Diesem günstigen Umstande ist es wohl zuzuschreiben, daß meine Messungen zu anderen Ergebnissen führten wie die von Herren Dieterici und R. Maier. Auf den physikalischen Grund dieses Unterschieds werde ich später noch zurückkommen.

Da sowohl E. Hering[1]), wie auch R. Maier[2]) mit ihrer elektrischen Einstellungsmethode besonders gute Ergebnisse zeitigten, so verwandte ich die von diesen Herren gemachten Erfahrungen auch bei meinen Messungen. Genaue Angaben über Anordnung und Ausführung finden sich in den Arbeiten dieser beiden Herren.

Das Manometer war in dicken Metallklötzen durch Wachskolophoniumkitt gut eingebettet und ebenso waren die drei Justierschrauben mit der Steinkonsole fest verbunden. Manometer und Barometerrohr waren mit Watte und Asbestpapier gut umwickelt, so daß Wärmestrahlung durch Beleuchtung oder vom Beobachter her keinen Einfluß auf das Quecksilber haben konnte.

Da die Ganghöhe der Schrauben 0,25 mm und der Teilkreis der Scheiben 250 Partes hatte, so ließ sich bei einiger Übung noch gut $^1/_{10}$ eines solchen bestimmen, was also eine Beobachtungsmöglichkeit von 0,0001 mm ergibt. Die Justierung des Manometers geschah wie bei Hrn. Maier; das Heben und Senken der Quecksilberkuppen ergab bei ihrer jeweiligen Differenzberechnung eine maximale Schwankung von 0,0002 bis 0,0003 mm. Die hohe Empfindlichkeit des Manometers machte es notwendig, sämtliche Messungen bei Nacht auszuführen.

Die Konzentration

der Lösungen wurde durch Abwägen von Substanz und Wasser in einem Glasstopfenkolben hergestellt und zwar immer das 15—20fache der zu verwendenden Menge. Das notwendige Volumen wurde in den Glasschliff mittels einer Pipette so eingeführt, daß die Innenseite des Schliffs oberhalb des Lösungs-

---

1) E. Hering, Tübinger Dissertation 1906.
2) R. Maier, Tübinger Dissertation 1909.

niveaus sich weder benetzte noch einzelne Tröpfchen infolge Spritzens zeigte. Diese an sich unscheinbare Vorsicht war für das Gelingen des Versuches unbedingt notwendig.

Die Evakuation.

Fig. 1 zeigt, wie durch entsprechende Stellung der Hähne H_1, H_2, H_3 und H_4 abwechselnd das Platinfläschchen (Pt), der Glasschliff und das Manometer evakuiert werden konnten. Die Evakuation geschah durch eine selbsttätige Neesensche Quecksilberluftpumpe. Das beim Evakuieren der Lösung verdampfende Wasser mußte gemessen werden behufs exakter Konzentrationsbestimmung. Anfangs verwendete ich die schon früher erwähnte U-Röhre zum Auffangen des Wassers, indem diese in eine Kältemischung von Kohlensäureschnee und Äther (also — 80° C.) getaucht wurde.

Genaue spezifische Gewichtsbestimmungen mittels eines entsprechenden Pyknometers vor und nach der Evakuation zeigten, daß bei dieser Methode kein Wasserverlust der Lösung auftrat. Trotzdem habe ich mich für die Einschaltung der Wägetrockenröhre T_1 entschieden, und zwar aus folgenden Gründen. Die 30 cm lange U-Röhre wurde ca. 20—25 cm tief in die oben erwähnte Kältemischung, die sich in einem Dewarschen Gefäß befand, eingetaucht. Beim Evakuieren destillierte infolge der großen Spannungsdifferenz, die der Wasserdampf im Glasschliff bzw. in der U-Röhre hatte, sehr viel Wasser in letztere über; dabei bildete das Wasser bald nach dem Eintritt in die Kältemischung einen Eisring, der sich nicht selten zuschloß. Der andere Schenkel der U-Röhre war stets frei von Eis. Nun mußte das gebildete Eis wieder in die Lösung zurückdestilliert werden, was bei einem Vakuum von ca. 15 mm und einer vorhandenen Eismenge von 1—2 cm^3 zuweilen 1 bis 2 Stdn. in Anspruch nahm. Dieses Experiment wurde 3—4 mal wiederholt und am Schlusse stets auf höchstes Vakuum nachgeprüft.

Eine Schwierigkeit aber war immer noch vorhanden. Wenn nämlich das Wasser aus der Lösung verdampfte, so änderte sich die Konzentration derselben; bei der Rückdestillation des in der U-Röhre aufgefangenen Wassers in den Glasschliff

schichtete sich das Wasser über die Lösung, und erst durch vorsichtiges Schütteln ließ sich eine homogene Konzentration wieder herstellen. Man sieht, daß diese Methode für das Evakuieren der Lösung sehr umständlich und zeitraubend war, und ich hielt daher die Einschaltung der Wägetrockenröhre T_1 (Fig. 1) für praktischer zum Auffangen des verdampfenden Wassers. Das Evakuieren nahm ich folgendermaßen vor. Die auf etwa 0° C. abgekühlte Lösung wurde rasch auf 12—15 mm Druck evakuiert und dann die Trockenröhre T_1 von der Lösung abgesperrt. Nun entwickelte sich am Platingefäß unten eine große Anzahl von Luftbläschen, die langsam zur Oberfläche emporstiegen. Nach einer Stunde wurde mit der Evakuation fortgefahren und von jetzt ab nur für einen Augenblick der Hahn zur Trockenröhre T_1 geöffnet. Zeigte das Manometer der Luftpumpe ca. 4 mm Hg, so wurde das Evakuieren unterbrochen, um nach Verlauf von $^1/_2$—$^3/_4$ Std. wieder fortgesetzt zu werden. Nachdem keine Luft mehr aus der Lösung ausgetrieben werden konnte, überließ ich den ganzen Apparat einer 2stündigen Ruhe, nach welcher die Prüfung auf höchstes Vakuum vorgenommen wurde. Diese Prüfung wurde nachher mindestens 2 mal wiederholt. Bei dieser Methode des Evakuierens hatte man meines Erachtens die beste Gewähr, ein Spritzen oder ein Aufwallen der Lösung zu vermeiden, was die erste Bedingung für das Gelingen des Versuches ist.

Das Bad von konstanter Temperatur 0° C.

Die eingehenden Versuche von Hrn. R. Maier über ein Bad von konstanter Temperatur haben gezeigt, daß die von ihm angewandte Methode durchaus zuverlässig war. Ganz besonders möchte ich auf das langsame Heben des Eisbades aufmerksam machen, das für die Messungen bei verdünnten Lösungen von höchster Wichtigkeit war.

Die Messungen.

Bei einem Vergleich der Arbeiten von Dieterici und R. Maier fiel mir auf, daß die von ihnen gefundenen Werte für Dampfdruckerniedrigungen gleicher Konzentrationen gleicher Stoffe Differenzen bis zu 15 Proz. zeigen und daß ferner eine

Abhängigkeit zwischen Konzentration und Dampfdruckerniedrigung nicht zu existieren schien. Ich hielt es daher für meine Hauptaufgabe, die Ursachen oben genannter Abweichungen zu suchen und exakte Werte für die Dampfdruckerniedrigungen von Nichtelektrolyten verschiedenen Molekulargewichtes aufzustellen. Da meine Arbeitsmethode sich eng an die von Hrn. R. Maier anlehnt, so werde ich zunächst eine Besprechung über dessen Resultate und die meinigen folgen lassen und später die Dietericische Arbeit kritisch beleuchten.

Meine Untersuchungen erstrecken sich auf die Nichtelektrolyten:

Rohrzucker	Mol.-Gew.	342,1
Dextrose	„	198,1
Quecksilbercyanid	„	226,0
Erythrit	„	122,1
Harnstoff	„	60,1
Acetamid	„	59,1

Bei meinen Messungen mit Rohrzucker zeigt sich, daß die erhaltenen Werte dem theoretischen Werte sehr nahe kommen. Die folgende Tabelle (Tab. I) gibt einen Überblick über die bisher angestellten Untersuchungen von Rohrzucker.

Tabelle I.

Rohrzucker (Molekulargewicht 342,1).

Messungen von	Konzentration (normal)	Dampfdruckerniedrigung gemessen	Dampfdruckerniedrigung berechnet	Dampfdruckerniedrigung molekulare
Dieterici 1897	0,991	0,0874		0,088
	0,506	0,0405		0,080
	0,255	0,0199		0,078
	0,116	0,0078		0,067
Dieterici 1899	1,0122	0,0916		0,0905
	0,4992	0,0433		0,0870
	0,2653	0,0223		0,0840
	0,1506	0,0127		0,0840

Tabelle I (Fortsetzung).

Messungen von	Konzentration (normal)	Dampfdruckerniedrigung		
		gemessen	berechnet	molekulare
R. Maier 1909	1,1040	0,0925	0,0893	0,0838
	0,9445	0,0804	0,0766	0,0851
	0,4726	0,0360	0,0387	0,0712
	0,3475	0,0275	0,0285	0,0791
	0,2334	0,0164	0,0192	0,0703
	0,1457	0,0103	0,0120	0,0706
	0,1209	0,0082	0,0100	0,0678
Seiferheld 1910	0,9669	0,07885	0,07842	0,0815
	0,5097	0,04164	0,04168	0,0817
	0,3156	0,02545	0,02589	0,0806
	0,1375	0,01102	0,01132	0,0801

Wie Tab. I zeigt, kommt mein Wert von der Normalrohrzuckerlösung nahe an die von Hrn. R. Maier heran, dagegen zeigen die verdünnten Lösungen eine gewisse Divergenz, die bei Hrn. R. Maier mit der Verdünnung zunimmt, während bei mir Proportionalität zwischen Dampfdruckerniedrigung und Konzentration zu konstatieren war.

Diese auffallende Abweichung bei den verdünnten Lösungen hatte ihren Grund darin, daß Hr. R. Maier schon nach 5 Minuten nach dem Kommutieren konstante Werte erhielt, während ich, wie das folgende Beispiel einer Messung zeigt, erst nach ca. 25—30 Minuten die Konstanz der Dampfdruckverminderungen beobachten konnte.

Tabelle II.

Zeit der Ablesung	Ablesung an Schraube		Differenz der Schrauben	Dampfdruck-erniedrigung (einfache)	Mittel
	I mm	II mm	mm	mm	mm
9^{00} abends	0,3553	0,1901	0,1652	0,00935	0,00936
9^{05} „	0,3647	0,1808	0,1839	0,00935	
9^{10} „	0,3552	0,1900	0,1652	0,00940	
9^{15} „	0,3645	0,1805	0,1840	0,00935	
9^{20} „	0,3550	0,1897	0,1653		

Tabelle II (Fortsetzung).

Zeit der Ablesung	Ablesung an Schraube I mm	Ablesung an Schraube II mm	Differenz der Schrauben mm	Dampfdruck-erniedrigung (einfache) mm	Mittel mm
9^{50} abends	0,3671	0,1817	0,1854		
10^{00} „	0,3553	0,1913	0,1650	0,01020	
10^{10} „	0,3659	0,1813	0,1847	0,00985	0,00996
10^{20} „	0,3556	0,1906	0,1650	0,00985	
10^{30} „	0,3657	0,1808	0,1849	0,00995	
10^{50} „	0,3670	0,1800	0,1870		
11^{10} „	0,3554	0,1902	0,1652	0,01090	
11^{30} „	0,3658	0,1791	0,1867	0,01075	0,01091
11^{50} „	0,3549	0,1902	0,1647	0,01100	
12^{10} morgens	0,3657	0,1790	0,1867	0,01100	
12^{40} „	0,3551	0,1900	0,1647	0,0111	
1^{10} „	0,3651	0,1783	0,1868	0,01105	
1^{40} „	0,3520	0,1872	0,1648	0,01100	0,01102
2^{10} „	0,3655	0,1787	0,1868	0,01100	

Nach 1 Stunde 10 Minuten wurde nochmals abgelesen. Die Differenz der Manometerschrauben betrug jetzt 0,1867 mm. Es war also bereits 2^{10} morgens Konstanz der Dampfdruckerniedrigung eingetreten. Analog obigem Beispiel wurden auch die verdünnten Lösungen der anderen Stoffe untersucht und ich erhielt immer wieder als die erforderliche Pause zwischen zwei Kommutationen die Zeit von 25—30 Minuten. Die in obigem Beispiel angewandte 0,1375 normale Rohrzuckerlösung ergibt als molekulare Dampfdruckerniedrigung bei einer Zeitdifferenz zweier aufeinanderfolgender Kommutationen von:

1. 5 Minuten den Wert von 0,06806 mm
2. 10 „ „ „ „ 0,07244 „
3. 20 „ „ „ „ 0,07935 „
4. 30 „ „ „ „ 0,08014 „

Vergleicht man nun den Wert 1. mit den beiden letzten Messungen von Hrn. R. Maier in Tab. I, so zeigt sich hier gute Übereinstimmung mit den Werten des letzteren.

Wenn nun Hr. R. Maier bei seinen Messungen trotz längerer Pause zwischen zwei aufeinanderfolgenden Umschaltungen weder bei konzentrierten noch bei verdünnteren Lösungen nach 5 Minuten eine Veränderung der Dampfdruckverminderung mehr konstatieren konnte, so glaube ich die Ursache in dem noch nicht ganz vervollkommneten Manometer erblicken zu dürfen. Durch persönliche Beobachtungen an dem Apparat von Hrn. R. Maier habe ich mich davon überzeugt, daß bei seiner Anordnung genauere Werte nicht zu erhalten waren.

Bei meinen weiteren Messungen über Acetamid und Harnstoff, die sich zunächst auf Lösungen von $^1/_{10}$—$^1/_1$ normal erstreckten, fand ich wohl Proportionalität zwischen Dampfdruckerniedrigung und Konzentration, aber eine ziemlich starke Abweichung vom theoretischen Werte dazu (ca. 10—11 Proz). Diese letztere Tatsache, die zum Teil schon von Hrn. Dieterici und Hr. R. Maier beobachtet wurde, veranlaßte mich, die beiden Stoffe, deren Molekulargewicht sich nur um 1,7 Proz. unterscheidet, bis zur höchst erreichbaren Konzentration (8 fach normal) zu untersuchen. Um die erhaltenen Resultate durch Kurven zu veranschaulichen, schreibe ich das Raoultsche Gesetz in folgender Form:

$$\varepsilon \frac{\mu + \mu'}{\mu} = e;$$

dabei bedeutet ε die gemessene Dampfdruckerniedrigung, μ bzw. μ' die Zahl der Moleküle der Substanz bzw. des Lösungsmittels. Nun ist

$$\mu = \frac{p}{m}, \quad \mu' = \frac{p'}{m'},$$

wenn p das Gewicht der Substanz, p' das des Lösungsmittels ist und m und m' die Molekulargewichte der Substanz bzw. des Lösungsmittels darstellen.

In den in Figg. 3 u. 4 bezeichneten Kurven wurde als Abszisse die Konzentration der Lösung (die Zahl der gelösten Gramm Substanz in 1000 g Wasser), als Ordinate der aus der betreffenden Konzentration und der erhaltenen Dampfdruckerniedrigung berechnete Wert von e eingetragen. Würde das Gesetz stimmen, so wäre e die bekannte Raoultsche Konstante, die sich durch die Dampfspannung des Wassers von

0° C. definieren läßt und den Wert 4,578 hat. Demzufolge müßte also meine Kurve eine horizontale Gerade sein. Statt dessen zeigt sich, daß der Wert von *e* mit der Konzentration variiert, und zwar zeigen interessanterweise die beiden Stoffe Acetamid und Harnstoff einen ganz verschiedenen Verlauf ihrer Kurven. Dies veranlaßte mich, noch weitere Stoffe zu untersuchen, doch konnte ich bei denselben nicht zu den hohen

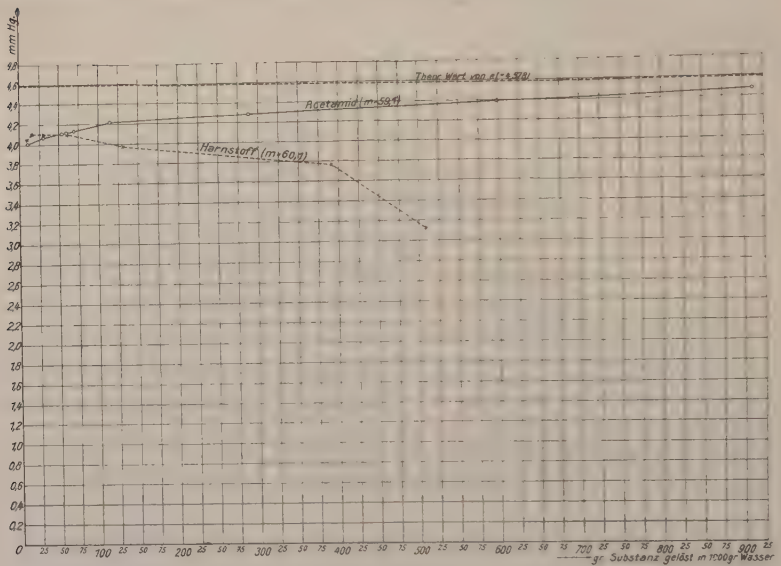

Fig. 3.

Konzentrationen vordringen wie bei Harnstoff und Acetamid. Die Resultate meiner Messungen habe ich in folgenden Tabellen zusammengestellt.

Wie vorliegende Tabellen zeigen, scheint zwischen Dampfdruckerniedrigung und Konzentration bei den Lösungen kleiner als $^1/_1$ normal Proportionalität zu bestehen; dagegen findet sich keine Übereinstimmung der entsprechenden Werte der verschiedenen Stoffe. Die Abweichungen vom theoretischen Wert wachsen mit der Verringerung des Molekulargewichtes. Da eben Stoffe mit kleinstem Molekulargewicht (Acetamid und Harnstoff) die größte Abweichung vom Raoultschen Gesetze aufwiesen, so habe ich sämtliche Messungen, die ich mit den

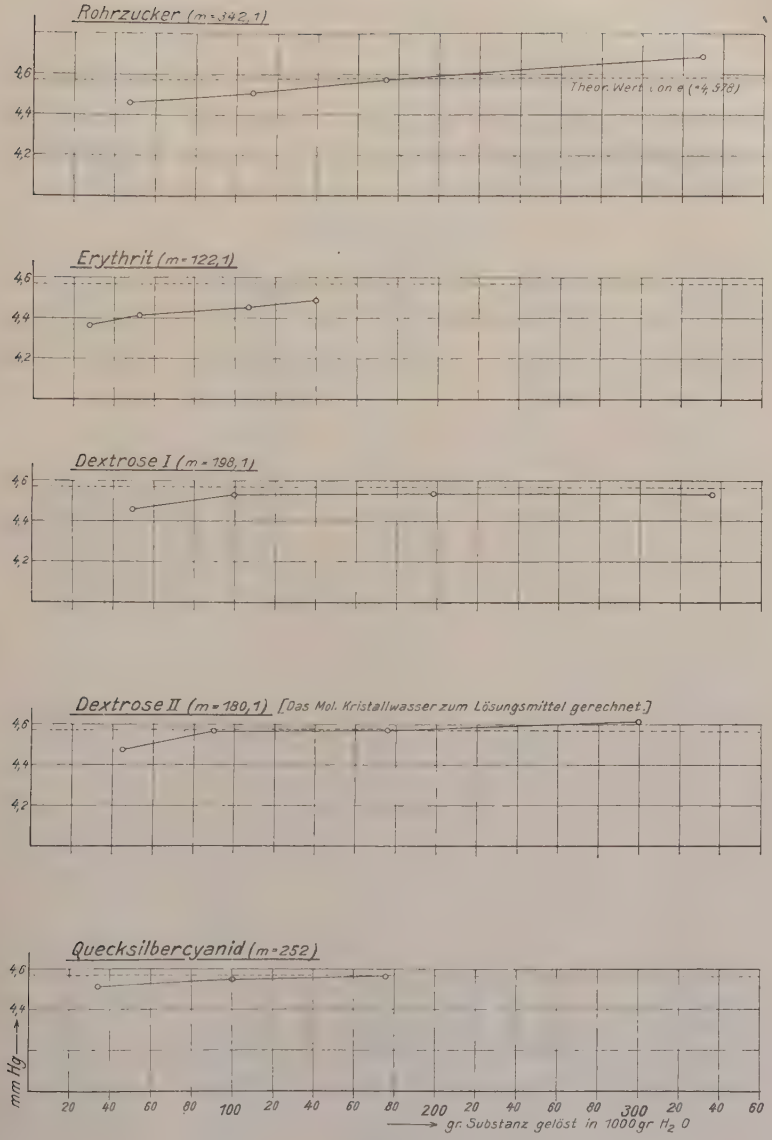

Fig. 4.

aus dem physiologischen Institut in Tübingen mir zur Verfügung stehenden Präparaten anstellte, mit Kahlbaumschen

Tabelle III.

Gramm Substanz in 1000 g H_2O	Dampfdruckerniedrigung		e (= 4,578)	Abweichung von e
	theor. berech. mm	gefunden mm	mm	Proz.
	Erythrit (m = 122,1).			
140,5	0,0933	$0,0912_0$	4,4852	2,25
106,95	$0,0709_5$	$0,0691_7$	4,4510	2,51
52,931	$0,0351_1$	$0,0341_5$	4,4115	2,73
28,218	$0,0187_2$	$0,0181_0$	4,3628	3,31
	I. Dextrose (m = 198,1).			
335,4	$0,1371_5$	$0,1358_3$	4,5305	0,96
197,94	$0,0809_4$	$0,0800_3$	$4,527_0$	1,12
99,76	$0,0408_0$	$0,0403_2$	4,523	1,19
50,42	$0,0206_2$	$0,0201_3$	4,468	2,40
II. Dextrose (m = 180,1). Das Molekülkristallwasser zum Lösungsmittel gerechnet.				
299,33	$0,1346_3$	$0,1358_3$	$4,618_8$	+ 0,89
176,72	$0,0794_8$	$0,0800_3$	4,603	+ 0,69
89,95	$0,0404_6$	$0,0403_2$	$4,562_2$	− 0,35
45,71	$0,0205_6$	$0,0201_3$	$4,479_6$	− 2,15
	Quecksilbercyanid (m = 252).			
176,40	0,0567	$0,0564_7$	$4,559_6$	0,402
100,80	0,0324	$0,0321_8$	$4,546_5$	0,687
$34,42_5$	$0,0111_4$	$0,0109_3$	$4,512_5$	1,43
	Acetamid (m = 59,1).			
912,40	$0,9955_3$	0,9720	4,4700	2,37
599,70	$0,7055_4$	0,6768	4,3915	4,07
289,40	$0,3630_7$	0,3370	4,2493	7,18
114,66	$0,1510_8$	0,1387	4,2219	8,19
69,73	$0,0952_0$	$0,0857_2$	4,1219	9,96
59,38	$0,0812_9$	$0,0730_5$	4,1155	10,11
54,49	$0,0746_0$	$0,0669_4$	4,1003	10,43
31,68	$0,0434_3$	$0,0388_1$	4,0611	11,29
11,18	$0,0153_2$	$0,0136_2$	4,0135	12,34

Tabelle III (Fortsetzung).

Gramm Substanz in 1000 g H_2O	Dampfdruckerniedrigung theor. berech. mm	Dampfdruckerniedrigung gefunden mm	e (= 4,578) mm	Abweichung von e Proz.
		Harnstoff (m = 60,1).		
507,84	0,6044	0,4624	3,122	23,49
390,84	$0,4620_6$	0,3884	3,760	15,59
130,06	0,1716	0,1490	3,974	13,17
60,16	0,0823	$0,0740_8$	4,118	10,04
29,54	0,0404	$0,0365_5$	4,106	10,37
16,54	0,0223	$0,0200_5$	4,157	11,60
$8,92_5$	0,0120	$0,0108_7$	4,040	10,98
		Rohrzucker (m = 342,1).		
330,77	$0,0784_2$	$0,0788_5$	4,6893	+ 0,65
174,36	$0,0416_8$	$0,0416_4$	4,576	− 0,04
107,97	$0,0258_9$	$0,0254_5$	$4,501_2$	− 1,71
47,038	$0,0113_2$	$0,0110_2$	$4,469_3$	− 2,44

Präparaten (Marke „Kahlbaum“) nachgeprüft und bin stets zu demselben Ergebnis gekommen. Die mit Acetamid und Harnstoff ausgeführten Gefrierpunktserniedrigungen ergaben eine Abweichung von $^1/_2$ Proz., was innerhalb der Fehlergrenze liegt. Durch die chemische Elementaranalyse erhielt ich ebenfalls gute Resultate:

Harnstoff: $CO(NH_2)_2$

	Proz. C	Proz. H	Proz. N	
gefunden:	19,44 19,87	6,75 6,70	46,85 46,74	(Kahlbaumpräparat)
berechnet:	20,0	6,67	46,7	

Acetamid: CH_3CONH_2

gefunden:	40,4 40,62	8,35 8,44	22,8 23,44	(Kahlbaumpräparat)
berechnet:	40,7	8,48	23,7	

Die Abweichungen halten sich hier innerhalb der Fehlergrenze; die Reinheit der Substanzen darf daher als sicher angenommen werden.

Eigenartig ist, wie schon oben angedeutet, das Verhalten der Acetamid- und Harnstoffkurven, die von $1\,^1/_2$ fach normal an ziemlich stark zu divergieren beginnen, und zwar nähert sich die Acetamidkurve mit zunehmender Konzentration dem theoretischen Wert, während die Harnstoffkurve bei Konzentrationsvermehrung Polymerisationserscheinungen zeigt.

Die Größe des Molekulargewichtes (bzw. die des Moleküls) scheint nach Tab. III ein bestimmender Faktor für das Gesetz zu sein, der bis jetzt noch nicht berücksichtigt worden ist. Vielleicht kann man als Annäherungsform das Gesetz so ausdrücken:

$$\varepsilon + \frac{a}{M^2} = e^{\frac{\mu}{\mu + \mu'}},$$

wobei a eine Konstante (ca. 36) ist und M das Molekulargewicht der Substanz bedeutet. Da aber der Kreis der exakten Beobachtung über Dampfdruckerniedrigung bis jetzt sehr klein ist, so wäre es zu gewagt, eine Rektifikation des Gesetzes jetzt schon als Behauptung auszusprechen. In einem Punkte aber stimmen sämtliche Beobachtungen von den Herren Dieterici und Maier und von mir überein, daß nämlich die Dampfdruckerniedrigungen der Stoffe: Dextrose, Erythrit, Harnstoff und Acetamid alle unterhalb des theoretischen Wertes liegen.

Zum Schlusse möchte ich noch kurz auf die Dietericische Arbeit zurückkommen. Bei einem Vergleich meiner Resultate mit denen von Hrn. Dieterici zeigt sich, daß die von letzterem gefundenen Werte für Dampfdruckerniedrigungen bei den konzentrierteren Lösungen zum Teil höher liegen als meine; bei verdünnteren Lösungen liegen sie dagegen fast durchweg unterhalb meiner gefundenen Werte. Den Grund für die Abweichungen glaube ich in folgendem erblicken zu dürfen:

1. Bei der Evakuation der Reservoire scheint Hr. Dieterici die Menge des dabei verdampfenden Wassers vernachlässigt zu haben. Diese Annahme ist richtig bei sehr verdünnten Lösungen; allein bei Konzentrationen über $^1/_2$ normal ist nach meinen Beobachtungen die verdampfte Wassermenge (speziell bei Rohrzucker) unbedingt in Rechnung zu ziehen. Daß dieser Faktor von Hrn. Dieterici berücksichtigt wurde, läßt sich aus der Beschreibung seiner Arbeitsmethode nicht

ersehen. Es darf daher angenommen werden, daß Hr. Dieterici mit höheren Konzentrationen arbeitete als rechnerisch zugrunde gelegt wurde.

2. So verlockend der Gedanke ist, als Reservoire Platinfläschchen zu benützen, so verhängnisvoll und gefährlich erscheint mir deren Verwendung. Wie früher schon erwähnt, halte ich zum Gelingen des Versuches die Vermeidung des Spritzens der Lösung für unbedingt erforderlich. Aus einer Reihe von Messungen konnte ich feststellen, daß ich stets zu hohe Werte erhielt, wenn beim Evakuieren der Lösung ein Spritzen oder gar Aufwallen stattfand. Die hierdurch entstehenden Tröpfchen über der Lösungsoberfläche werden in ihrer Konzentration rascher verändert als die Lösung; nicht selten kann es bis zur Ausscheidung von Kristallen kommen. Das Gleichgewicht des Dampfdruckes wird also gestört. Die vom Platin absorbierte Luft wird beim Evakuieren in Form von Bläschen an die Lösungsoberfläche geschafft. Durch plötzliche Verbindung zwischen Luftpumpe und Reservoir wird bei größerer Druckdifferenz ein Aufwallen der Lösung unvermeidlich. Ich glaube in dieser Tatsache den Grund für die zum Teil starke Abweichung der Dietericischen Resultate von den meinigen suchen zu dürfen. Daß natürlich beim Beschicken der Reservoire mit neuer Lösung ein vorheriges Ausspülen derselben mit letzterer, wie es Hr. Dieterici tat, durchaus zu verwerfen ist, brauche ich nicht weiter zu erörtern.

3. Hat Hr. Dieterici aus drei gemachten Beobachtungen das Mittel gezogen und diesen Wert dann als wirkliche Dampfdruckerniedrigung der betreffenden Lösung bezeichnet. Nach meinen Beobachtungen ist es äußerst schwierig, die Platinfläschchen so zu evakuieren, daß sie auch nach längerer Zeit keine Luft mehr abscheiden. Wenn also nur drei Beobachtungen festgestellt wurden, so konnte leicht durch die Luft, die sich nach dem Evakuieren in den Reservoiren bildete, trotz des großen Volumens seines Manometers, eine Fehlerquelle entstehen. Bei meinen Messungen habe ich es daher vorgezogen, die Beobachtungen erst dann abzuschließen, wenn sich nach Verlauf von 2 Stunden die Dampfdruckerniedrigung konstant verhielt.

In der Arbeit vom Jahr 1899 gibt Hr. Dieterici zu, daß seine Messungen mit denen vom Jahr 1897 nicht übereinstimmen und deshalb auch keinen Anspruch auf exakte Gültigkeit haben. Seiner Behauptung, daß das Raoultsche Gesetz nicht für sämtliche Stoffe als absolut gültig zu bezeichnen ist, stimme ich auf Grund meiner Beobachtungen bei.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Professor Dr. Paschen, meinen wärmsten Dank auszusprechen für das mir stets erwiesene Wohlwollen und die freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit. Auch Hrn. Professor Dr. Gans fühle ich mich zu Dank verpflichtet für das fördernde Interesse, das er mir entgegenbrachte.